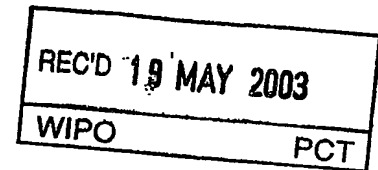




BEST AVAILABLE COPY



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 15 849.5

Anmeldetag: 10. April 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von substituierten
Indenen

IPC: C 07 C, C 07 F, C 08 F

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

Verfahren zur Herstellung von substituierten Indenen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein einfaches und hinsichtlich der Ausbeute verbessertes Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten Indenen, die entsprechend hergestellten alkylsubstituierten Indene sowie die Verwendung zur Herstellung von Metallocenen für hochaktive Polymerisationskatalysatoren.

10 Substituierte Indene sind wichtige Intermediate zur Herstellung von Wirkstoffen in den Bereichen der Pharmazie (Negwer, VCH 1987, S. 1703 ff.), Pflanzenschutz, Feinchemikalien, Flüssigkristallen und Metallocen-Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen (Chem. Rev. 2000, Heft 4). Ausgehend von substituierten Indenen sind chirale ansa-Metallocene erhältlich, die als Übergangsmetallkomponente von hochaktiven Katalysatoren bei der stereospezifischen Olefinpolymerisation eine große Bedeutung besitzen (vgl. EP 0 129 368).

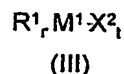
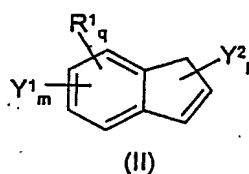
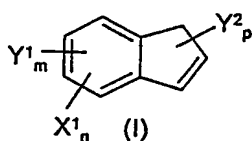
Durch die Variation des Ligandensystems, beispielsweise durch Substitution, können die Katalysator-Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Hierdurch ist es möglich, die Polymerausbeute, die Molekulargewichtsverteilung, die Taktizität und den Schmelzpunkt der Polymere im gewünschten Maß zu verändern (Chem. Rev. 2000, Heft 4). Als besonders hochaktive und stereoselektive Katalysatorsysteme haben sich verbrückte Zirkonocene erwiesen, die als π -Liganden Indenylreste enthalten, die in der Position 1 die Brücke, in Position 2 bevorzugt einen Kohlenwasserstoffrest und in Position 4 einen Kohlenwasserstoffrest tragen (EP 0 567 970 A1; EP 0 629 632 A2). Die verwendeten Ligandsysteme für diese hochaktiven Metallocene werden aus den entsprechenden Indenen hergestellt.

Zur Darstellung arylsubstituierter Indene wurden bereits mehrere Verfahren, die eine kostengünstige Kupplungsreaktion enthalten, beschrieben (WO 98/40331; US 5,789,634). Die Synthese alkylsubstituierter Indene gestaltet sich jedoch schwierig, da die Alkylsubstituenten entweder, beispielsweise bei komplizierten Ringschlußsynthesen, am Anfang der Synthese bereits in dem Ausgangsmaterial vorhanden sein müssen (vgl. z.B. J. Organomet. Chem. 1995, 181-194) oder, bei Kupplungsreaktionen, verhältnismäßig teure, aber ausreichend reaktive Bromindene als Ausgangsmaterial verwendet werden (vgl. z.B. J. Org. Chem. 1984, 49, 4226-4237), wohingegen derartige Kupplungsreaktionen mit Chlorindenen aufgrund mangelnder Reaktivität nicht oder nicht in genügender Ausbeute zu realisieren sind.

Es stellte sich daher die Aufgabe, ein einfaches, flexibles, kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von substituierten Indenen zu finden, welche wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung von Wirkstoffen und Metallocenkomplexen darstellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass aus substituierten Indenen, die Chlor als Abgangsgruppe im Sechsring des Indens enthalten, auf einfache Weise über ein sp^3 -Zentrum verknüpfte substituierte Indene hergestellt werden können, die unter anderem zur Herstellung von Wirkstoffen und Metallocenkomplexen eingesetzt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Indenen der Formel (II) aus Indenen der Formel (I) über eine Übergangsmetall-katalysierte sp^2 - sp^3 -Kupplungsreaktion von Arylchloriden mit aliphatischen Organometallverbindungen.



Hierbei wird ein Inden der Formel (I) mit einer Kupplungskomponente der Formel (III) in einem geeigneten Lösungsmittel unter Zusatz eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators zu einem Inden der Formel (II) umgesetzt, wobei in den Formeln (I), (II) und (III)

X^1 gleich Chlor ist;

Y^1 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie C_1 - C_{25} -Alkyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_2 - C_{25} -Alkynyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkynyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_4 - C_{24} -Heteroaryl, C_5 - C_{24} -Alkylheteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_6 - C_{24} -Aryloxy, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl, oder ein Fluoratom oder eine heteroatomhaltige Gruppe, z.B. eine bor-, silicium-, stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei mehrere Y^1 auch zusammen ein cyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, das seinerseits substituiert sein kann und Heteroatome enthalten kann;

Y^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie C_1 - C_{25} -Alkyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_2 - C_{25} -Alkynyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkynyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_4 - C_{24} -Heteroaryl, C_5 - C_{24} -Alkylheteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_6 - C_{24} -Aryloxy, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl,

oder eine heteroatomhaltige Gruppe wie eine bor-, silicium-, stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei mehrere Y^2 auch zusammen ein cyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, das seinerseits substituiert sein kann und Heteroatome enthalten kann;

5

R^1 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend eine lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, wie C_1 - C_{25} -Alkyl, die ihrerseits auch unterschiedlich substituiert sein kann, oder eine Gruppe, die über eine aliphatische Gruppe mit dem Indenylgerüst verbunden ist, wie C_3 - C_{15} -Alkenylalkyl, C_3 - C_{15} -Alkynylalkyl, C_5 - C_{24} -Heteroarylalkyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_2 - C_{30} -Alkyloxyalkyl, C_7 - C_{30} -Aryloxyalkyl, C_8 - C_{30} -Alkylarylalkyl, oder eine andere heteroatomhaltige Gruppe, die über eine aliphatische Gruppe mit dem Indenylgerüst verbunden ist, wie eine bor-, silicium-, stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

10

15

M^1 ist ein Element der 1., 2., 12., 13. und 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Sn, Zn, Cd oder Hg, besonders bevorzugt Li, Na, K, Mg, Ca, B, Sn, Zn, Cd oder Hg, außerordentlich bevorzugt Li, Mg, B oder Zn;

20

X^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, ein Mesylat, Tosylat oder Triflat, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, umfassend ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Alkoxy oder Aryloxy;

25

m ist eine ganze Zahl von 0 bis 3;

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 4;

p ist eine ganze Zahl von 0 bis 4;

30 q ist eine ganze Zahl von 1 bis 4;

r ist 1, 2 oder 3; und

t ist 0, 1 oder 2, wobei $r + t$ der Oxidationszahl von M^1 entspricht.

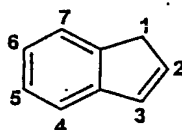
Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Inden der Formel (I) mit einer Kupplungskomponente der Formel (III) zu einem Inden der Formel (II) umgesetzt, worin den Formeln I, II und III

35

M^1 Li, Mg, B oder Zn, insbesondere Mg ist;

X^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Alkoxygruppe oder Aryloxygruppe, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend ein Halogenatom, wie Chlor, Brom oder Iod; und die übrigen Reste und Indices wie oben definiert sind.

Die Positionsangabe der Substituenten am Indengrundkörper erfolgt nach folgender Numerierung:



Unter Alkyl werden lineare, verzweigte oder cyclische Alkylreste verstanden, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl oder Cyclohexyl.

Besonders bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Indene der Formel (I), in denen n , die Anzahl der Abgangsgruppen X^1 , 1 oder 2, bevorzugt 1, ist,

m gleich 0 oder 1, insbesondere 0, ist,

Y^1 gleich C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} Aryl oder C_7 - C_{14} Alkylaryl ist,

p gleich 0 oder 1, bevorzugt 1, ist, und

Y^2 gleich C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} Aryl oder C_7 - C_{14} Alkylaryl, insbesondere C_1 - C_6 Alkyl, ist, wobei Y^2 bevorzugt ein Substituent in Position 2 am Indengrundkörper ist.

R^1 ist bevorzugt eine lineare, verzweigte oder cyclische C_1 - C_{18} , insbesondere C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_7 - C_{14} -Arylalkyl- oder eine C_8 - C_{15} -Alkylarylalkylgruppe.

q ist bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 1.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Indene der Formel (I) als Ausgangsstoffe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

4-Chlor-1-inden; 5-Chlor-1-inden; 6-Chlor-1-inden; 7-Chlor-1-inden; 2-Methyl-4-chlor-1-inden; 2,7-Dimethyl-4-chlor-1-inden; 2,4-Dimethyl-7-chlor-1-inden; 2-Methyl-5-chlor-1-inden; 2-Methyl-6-chlor-1-inden; 2-Methyl-7-chlor-1-inden; 2-Ethyl-4-chlor-1-inden; 2-Ethyl-5-chlor-1-inden; 2-Ethyl-6-chlor-1-inden; 2-Ethyl-7-chlor-1-inden; 2-Propyl-4-chlor-1-inden; 2-Propyl-5-chlor-1-inden; 2-Propyl-6-chlor-1-inden; 2-Propyl-7-chlor-1-inden, 2-i-Propyl-4-chlor-1-inden; 2-i-Propyl-5-chlor-1-inden; 2-i-Propyl-6-chlor-1-inden; 2-i-Propyl-7-chlor-1-inden; 2-Butyl-4-chlor-1-inden; 2-Butyl-5-chlor-1-inden; 2-Butyl-6-chlor-1-inden; 2-Butyl-7-chlor-1-inden; 2-s-Butyl-4-chlor-1-inden;

2-s-Butyl-5-chlor-1-inden; 2-s-Butyl-6-chlor-1-inden; 2-s-Butyl-7-chlor-1-inden; 2-t-Butyl-4-chlor-1-inden; 2-t-Butyl-5-chlor-1-inden; 2-t-Butyl-6-chlor-inden; 2-t-Butyl-7-chlor-inden.

Die dem erfindungsgemäßen Syntheseverfahren zugrundeliegenden Ausgangsmaterialien der Formel (I) sind auf einfache Weise nach üblichen Verfahren des Standes der Technik synthetisierbar. So lassen sich beispielsweise 4-Chlor-2-alkyl-indene der Formel (I) aus den entsprechenden 7-Chlor-2-alkyl-1-indanonen durch Hydrierung der Carbonylgruppe zur Alkoholgruppe (Indanol) mit geeigneten Hydriden, beispielsweise Natriumborhydrid und nachfolgender Wasser-Eliminierung insbesondere unter sauren Bedingungen, beispielsweise mit para-Toluolsulfonsäure, herstellen. Die zugrundeliegenden 4-Chlor-2-alkyl-1-indanone werden nach Verfahren des Standes der Technik hergestellt, wie in der WO 98/40331 beschrieben. Die isomeren 7-Chlor-2-alkyl-indene lassen sich beispielsweise wie in US 5,789,634 beschrieben herstellen.

Die aliphatischen Organometallverbindungen der Formel (III) sind ebenfalls nach Standardvorschriften des Standes der Technik auf einfache Weise zugänglich oder können kommerziell erworben werden. Die Synthese entsprechender Grignard-Reagenzien ist z.B. in Holm, Torkil, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1981, 464-467 beschrieben. Die Synthese weiterer metallorganischer Reagenzien gemäß Formel (III) betrifft Standardverfahren der metallorganischen Chemie, und kann beispielsweise entnommen werden aus March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage 1992 sowie der dort angegebenen Literatur.

Die erfindungsgemäße Synthese der im Sechsring alkylsubstituierten Indene der Formel (II) erfolgt durch eine Übergangsmetallkatalysierte sp^2 - sp^3 Kupplungsreaktionen von Chlorinden der Formel (I) mit aliphatischen Organometallverbindungen der Formel (III). Die entsprechenden Reaktionen werden in geeigneten Lösungsmitteln, wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, etc. unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Als Übergangsmetallkatalysatoren können prinzipiell Übergangmetallkomplexe der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere der 10. Gruppe verwendet werden. Besonders gut eignen sich Komplexverbindungen des Nickels oder des Palladiums, insbesondere Komplexverbindungen des Nickels, wie beispielsweise [1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid (im folgenden $NiCl_2[dppp]_2$).

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für Übergangsmetallkatalysatoren sind Nickel(II)-acetylacetonat, [1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan]-nickel(II)-chlorid (im folgenden $NiCl_2[dpe]_2$), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]-nickel(II)-chlorid (im folgenden $NiCl_2[dppf]_2$), Bis-(tributylphosphin)-nickel(II)-bromid, Bis-(tributylphosphin)-nickel(II)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-nickel(II)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-dicarbonylnickel(0), [1,2-Bis(dimethylphosphino)-ethan]-nickel(II)-chlorid, Bis-(triethylphosphin)-nickel(II)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0), [1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan]-palladium(II)-chlorid und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]-nickel(II)-chlorid-Methylenchlorid-Komplex.

Besonders geeignet sind die Nickelkomplexe $\text{NiCl}_2[\text{dppp}]_2$, $\text{NiCl}_2[\text{dppe}]_2$, $\text{NiCl}_2[\text{dppf}]_2$ und $\text{NiCl}_2[\text{PPh}_3]_2$. Außerordentlich vorteilhaft ist die Verwendung von $\text{NiCl}_2[\text{dppp}]_2$.

Entsprechende Reaktionen sind als Kreuzkupplungsreaktionen bisher unter Verwendung von Chlorbenzol oder Dichlorbenzol mit Grignard-Reagenzien von Kumada et al. beschrieben worden (vergleiche z.B. K. Tamah, K. Sumidani, M. Kumada, J. American Chemical Soc. 1972, 94, 4374), nicht jedoch mit Chlorinden, die über ein acids Proton verfügen, das mit starken Basen wie beispielsweise Butyllithium, Kaliumhydrid, Methyllithium oder Dibutylmagnesium abstrahiert werden kann.

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für aliphatische Organometallverbindungen der Formel (III) sind neben den aliphatischen Grignardverbindungen beispielsweise, Methyllithium, n-Butyllithium, Dibutylmagnesium, Methylboronsäure, Ethylboronsäure, Trimethylaluminium, Ethylaluminiumdichlorid, Methylzinkchlorid und Dimethylzink.

Beispiele für die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugten aliphatischen Grignardverbindungen der Formel (III) sind Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Methylmagnesiumiodid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, 2-Phenylethylmagnesiumchlorid, n-Propylmagnesiumchlorid, n-Butylmagnesiumbromid, Hexylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid, 4-Methylbenzylmagnesiumchlorid, Cyclohexylmethylmagnesiumbromid, (4'-i-Propylphenyl)-methylmagnesiumchlorid, (4'-t-Butylphenyl)-methylmagnesiumchlorid, Isopropylmagnesiumchlorid, sec.-Butylmagnesiumchlorid, Cyclohexylmagnesiumbromid, exo-2-Norbornylmagnesiumbromid oder tert.-Butylmagnesiumchlorid. Besonders bevorzugt sind sperrige aliphatische Grignardverbindungen vom Benzyltyp und solche, bei denen das Magnesium an einem tertiären Kohlenstoffatom, wie beispielsweise in Cyclohexylmagnesiumbromid, oder an einem quartären Kohlenstoffatom, wie beispielsweise in tert.-Butylmagnesiumchlorid, insbesondere an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden ist.

In den meisten Fällen ist es ausreichend, den besonders bevorzugten Katalysator $\text{NiCl}_2[\text{dppp}]_2$ in einer Menge von 0,01 bis 5 Mol%, vorzugsweise von 1 bis 3 Mol% und insbesondere bevorzugt etwa 2 Mol%, jeweils bezogen auf eingesetztes Chlorinden der Formel (I), einzusetzen.

Geeignete Lösungsmittel für die nickelkatalysierte Kreuzkupplung von Chlorinden der Formel (I) mit aliphatischen Organometallverbindungen der Formel (III) sind beispielsweise aliphatische Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole und dergleichen. Auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen können erfindungsgemäß eingesetzt werden, um die Löslichkeit der Ausgangs- und Endprodukte optimal mit den Reaktionsbedingungen abzustimmen.

Der Fachmann wird je nach spezifischer Substitution der Ausgangsverbindungen und der verwendeten Katalysatoren und Reagenzien entsprechend geeignete Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische durch einfache Versuche oder aufgrund bekannter Löslichkeiten und Lösungsmiteleigenschaften auswählen.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Chlorinden gemäß Formel (I) unter Schutzgas in einer ausreichenden Menge Lösungsmittel vorgelegt, anschließend der Katalysator zugesetzt und dann wird bei tiefer Temperatur, vorzugsweise zwischen -78°C und $+10^{\circ}\text{C}$, langsam eine Lösung der aliphatischen Organometallverbindung der Formel (III) in einem geeigneten Lösungsmittel zugetropft. In gleicher Weise kann auch die aliphatische Organometallverbindung III zusammen mit dem Katalysator vorgelegt werden, wonach die Chlorinden-Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel langsam zugetropft wird. Der Fachmann wird je nach Reaktivität und Substitution der einzelnen Reagenzien eine geeignete Vorgehensweise wählen.

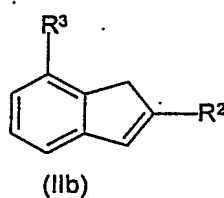
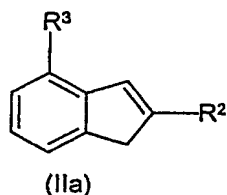
Bevorzugte Beispiele erfindungsgemäß herstellbarer substituierter Indene gemäß Formel (II) sind, ohne darauf beschränkt zu sein:

20 2,7-Dimethyl-1-inden, 2,7-Diethyl-1-inden, 2,7-Di-n-propyl-1-inden, 2,7-Di-isopropyl-1-inden, 2,4-Dimethyl-1-inden, 2,4-Di-isopropyl-1-inden,
7-Methyl-2-ethyl-1-inden, 4-Methyl-2-ethyl-1-inden, 7-Ethyl-2-methyl-1-inden, 7-Methyl-2-n-propyl-1-inden, 7-Ethyl-2-n-propyl-1-inden, 7-n-Propyl-2-methyl-1-inden, 7-n-Propyl-2-ethyl-1-inden, 7-Methyl-2-i-propyl-1-inden, 4-Methyl-2-i-propyl-1-inden, 7-Ethyl-2-i-propyl-1-inden, 7-n-Propyl-2-i-propyl-1-inden, 7-i-Propyl-2-methyl-1-inden, 7-i-Propyl-2-ethyl-1-inden, 7-i-Propyl-2-n-propyl-1-inden,
25 7-Cyclohexyl-2-methyl-1-inden, 4-Cyclohexyl-2-methyl-1-inden, 7-Cyclohexyl-2-ethyl-1-inden, 7-Cyclohexyl-2-n-propyl-1-inden, 7-Cyclohexyl-2-i-propyl-1-inden, 4-Cyclohexyl-2-i-propyl-1-inden, 7-Cyclohexylmethyl-2-methyl-1-inden, 4-Cyclohexylmethyl-2-methyl-1-inden, 7-Cyclohexylmethyl-2-ethyl-1-inden, 7-Cyclohexylmethyl-2-n-propyl-1-inden, 7-Cyclohexylmethyl-2-i-propyl-1-inden, 4-Cyclohexylmethyl-2-i-propyl-1-inden, 7-(2'-Adamantyl)-2-methyl-1-inden, 4-(2'-Adamantyl)-2-methyl-1-inden, 7-(2'-Adamantyl)-2-ethyl-1-inden, 7-(2'-Adamantyl)-2-i-propyl-1-inden, 4-(2'-Adamantyl)-2-i-propyl-1-inden,
30 7-(exo-2-Norboryl)-2-methyl-1-inden, 4-(exo-2-Norboryl)-2-methyl-1-inden, 7-(exo-2-Norboryl)-2-ethyl-1-inden, 7-(exo-2-Norboryl)-2-i-propyl-1-inden, 4-(exo-2-Norboryl)-2-i-propyl-1-inden, 7-Benzyl-2-methyl-1-inden, 4-Benzyl-2-methyl-1-inden, 4-Benzyl-2-ethyl-1-inden, 7-Benzyl-n-propyl-1-inden, 7-Benzyl-2-i-propyl-1-inden, 4-Benzyl-2-i-propyl-1-inden,
35 7-(1'-Adamantyl-methyl)-2-methyl-1-inden, 4-(1'-Adamantyl-methyl)-2-methyl-1-inden, 7-(1'-Adamantyl-methyl)-2-ethyl-1-inden, 7-(1'-Adamantyl-methyl)-2-i-propyl-1-inden, 4-(1'-Adamantyl-methyl)-2-i-propyl-1-inden,
40 (1'-Adamantyl-methyl)-2-i-propyl-1-inden,

7-[(4'-i-propylphenyl)-methyl]-2-methyl-1-inden, 7-[(4'-i-propylphenyl)-methyl]-2-ethyl-1-inden, 7-[(4'-i-propylphenyl)-methyl]-2-n-propyl-1-inden, 7-[(4'-i-propylphenyl)-methyl]-2-i-propyl-1-inden, 4-[(4'-t-butylphenyl)-methyl]-2-methyl-1-inden, 4-[(4'-t-butylphenyl)-methyl]-2-ethyl-1-inden, 4-[(4'-t-butylphenyl)-methyl]-2-n-propyl-1-inden, 4-[(4'-t-butylphenyl)-methyl]-2-isopropyl-1-inden, 2,7-Dimethyl-4-benzyl-1-inden, 2,7-Dimethyl-4-cyclohexyl-1-inden, 2,7-Dimethyl-4-(exo-2-norbornyl)-1-inden, 2-Isopropyl-7-methyl-4-cyclohexyl-1-inden, 2-Isopropyl-4-cyclohexyl-6-methyl-1-inden und 2-Isopropyl-5-methyl-7-cyclohexyl-1-inden.

Die erfindungsgemäß hergestellten, im Sechsring alkylsubstituierten 1-Indene der Formel (III) können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in hohen Ausbeuten und/oder großer Reinheit erhalten werden. Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass einfach zugängliche und kostengünstige Chlorinden-Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsmaterial verwendet werden können, wodurch die bisher im Stand der Technik vorherrschende Notwendigkeit des Einsatzes der entsprechenden bromsubstituierten Ausgangsmaterialien, die um ein vielfaches teurer sind, vermieden wird. Entgegen den vorherrschenden Annahmen des Standes der Technik, dass chloresubstituierte Indene in der nickelkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit aliphatischen Organometallverbindungen keine ausreichende Reaktivität zeigen, um wirtschaftlich vernünftige Ausbeuten der Kreuzkupplungsprodukte zu erreichen, ist es mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erstmals gelungen, hohe Produktausbeuten auch unter Verwendung der gegenüber den Bromverbindungen entsprechend weniger reaktiven Chlorindene zu erzielen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Indene der Formeln (IIa) oder (IIb),



wobei

- 30 R^2 gleich C_1 - C_{10} -Alkyl ist und
 R^3 eine C_5 - C_{15} mono- oder polycyclische Alkylgruppe oder eine CH_2R^4 -Gruppe ist, wobei
 R^4 eine C_6 - C_{14} -Aryl-, eine C_7 - C_{15} -Alkylaryl- oder eine C_5 - C_{15} mono- oder polycyclischen Alkylgruppe ist.

35

R^2 ist ein C_1 - C_{10} -Alkylrest, der linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Bevorzugt ist R^2 ein C_1 - C_6 -Alkylrest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder Cyclohexyl.

Beispiele für bevorzugte Reste R^3 sind Cyclohexyl, 2'-Adamantyl, exo-2-Norbornyl, Benzyl, Methylbenzyl, (4'-Isopropyl-phenyl)-methyl, (4'-tert.-Butyl-phenyl)-methyl, Cyclohexymethyl oder 1'-Adamantylmethyl, insbesondere Benzyl oder Cyclohexyl.

40

Die erfindungsgemäß hergestellten substituierten Indene gemäß Formel (II) oder die erfindungsgemäßen Indene der Formel (IIa) oder (IIb) sind in allen bekannten Verwendungen von substituierten Indenen verwendbar, beispielsweise als Intermediate zur Herstellung von Wirkstoffen in den Bereichen Pflanzenschutz, Pharmazie, Feinchemikalien, Flüssigkristalle und dergleichen.

Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäß hergestellten substituierten Indene gemäß Formel (II) oder die erfindungsgemäßen Indene der Formel (IIa) oder (IIb) zur Synthese von Metallocen-Komplexen einsetzen, die sich für die Polymerisation von Olefinen, insbesondere α -Olefinen, eignen. Besonders bevorzugt können die Indene der Formel (II), (IIa) oder (IIb) zur Synthese von chiralen ansa-Bisindenylmetallocenen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ansa-Bisindenylmetallocene hergestellt aus mindestens einem Inden der Formel (IIa) oder (IIb), wobei die beiden Indenylliganden des Metallocen-Komplexes in 2-Position unterschiedlich substituiert sind.

Die erfindungsgemäßen ansa-Bisindenylmetallocene enthalten ein Metall der 4., 5. oder 6., insbesondere der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente, also Titan, Zirkonium oder Hafnium. Außerordentlich bevorzugt als Metall sind Zirkonium oder Hafnium, insbesondere Zirkonium.

Die erfindungsgemäßen ansa-Bisindenylmetallocene enthalten bevorzugt jeweils in der Position 2 der beiden Indenylreste unterschiedliche C_1 - C_{10} -Alkylreste. Insbesondere ist der eine Alkylrest in Position 2 des ersten Indenylliganden ein linearer Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl und der zweite Alkylrest in Position 2 des zweiten Indenylliganden ist ein α -verzweigter Alkylrest wie beispielsweise Isopropyl, sec-Butyl oder Cyclohexyl.

Die Herstellung entsprechender ansa-Metallocen-Komplexe unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Indene oder der erfindungsgemäßen Indene erfolgt nach üblichen bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise durch sukzessives Umsetzen des Indens (nach Deprotonierung) mit einem Verbrückungsreagenz wie Dimethyldichlorsilan und geeigneten Übergangsmetallchloriden, beispielsweise Zirkoniumtetrachlorid oder dergleichen (wiederum nach Deprotonierung). Entsprechende Syntheserouten sind im Stand der Technik bekannt (WO 01/48034).

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert:

Allgemeine Angaben:

Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert. Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 400 MHz in CDCl₃ gemessen. Die 7-Chlor-2-alkyl-1-indanone und die 2-Alkyl-4-aryl-1-indene wurden nach WO 98/40331 hergestellt. Die verwendeten Grignard-Reagenzien wurden nach Standard-Vorschriften, wie in Holm, Torkil; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2; 1981, 464-467 beschrieben, hergestellt oder kommerziell erworben (Aldrich).

Beispiel 1:

4-Chlor-2-methyl-1-inden

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, KPG-Rührer und Innenthermometer werden unter Argon 100 g (554 mmol) 7-Chlor-2-methyl-1-indanon und 13,5 g (358 mmol) Natriumborhydrid in 320 ml Toluol bei 50°C vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden 96 ml (2,38 mol) Methanol zugetropft. Nach 3 h bei 50°C ist der Umsatz vollständig. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 180 ml Wasser und dann 280 ml 10 %ige Schwefelsäure zugetropft. Es wird 30 min kräftig gerührt und das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit je 280 ml Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 450 ml Toluol und 0,8 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben und es wird bis zum vollständigen Umsatz (ca. 45 min) am Wasserabscheider gekocht. Die organische Phase wird mit 250 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert, wobei das gewünschte 4-Chlor-2-methyl-1-inden mit einer Ausbeute von 84,7 g (515 mmol/93 %) erhalten wird.

Beispiel 2:

4-Chlor-2-ethyl-1-inden

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, KPG-Rührer und Innenthermometer werden unter Argon 100 g (514 mmol) 7-Chlor-2-ethyl-1-indanon und 12,6 g (334 mmol) Natriumborhydrid in 320 ml Toluol bei 50°C vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden 89 ml (2,20 mol) Methanol zugetropft. Nach 3 h bei 50°C ist der Umsatz vollständig. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 180 ml Wasser und dann 280 ml 10%ige Schwefelsäure zugetropft. Es wird 30 min kräftig gerührt und das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit je 280 ml Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 450 ml Toluol und 0,8 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben und es wird bis zum vollständigen Umsatz (ca. 45 min) am Was-

serabscheider gekocht. Die organische Phase wird mit 250 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert, wobei das gewünschte 4-Chlor-2-ethyl-1-inden mit einer Ausbeute von 82,4 g (461 mmol/90 %) erhalten wird.

Beispiel 3:

4-Chlor-2-isopropyl-1-inden

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, KPG-Rührer und Innenthermometer werden unter Argon 100 g (479 mmol) 7-Chlor-2-isopropyl-1-indanon und 11,8 g (311 mmol) Natriumborhydrid in 320 ml Toluol bei 50°C vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden 83 ml (2,06 mol) Methanol zugetropft. Nach 3 h bei 50°C ist der Umsatz vollständig. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 180 ml Wasser und dann 280 ml 10 %ige Schwefelsäure zugetropft. Es wird 30 min kräftig gerührt und das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit je 280 ml Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 450 ml Toluol und 0,8 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben und es wird bis zum vollständigen Umsatz (ca. 45 min) am Wasserabscheider gekocht. Die organische Phase wird mit 250 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert, wobei das gewünschte 4-Chlor-2-isopropyl-1-inden mit einer Ausbeute von 83,6 g (434 mmol/91 %) erhalten wird.

Beispiel 4:

2,4-Dimethyl-1-inden

In einem 500 ml-Vierhalskolben werden 10 g (60,7 mmol) 4-Chlor-2-methyl-1-inden in 30 ml Diethylether unter Argon vorgelegt. Es werden 0,65 g (1,2 mmol, 2 mol %) 1,3-Bis-(diphenylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C werden 101 ml Methylmagnesiumbromid (0,304 mol, 3 M in Diethylether) so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt (ca. 20 min). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die grüne Suspension bis zum vollständigen Umsatz refluxiert (12 h). Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zu 125 g Eis gegeben und mit 20 ml konz. HCl angesäuert. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 8,5 g (58,8 mmol, 97 %) und mit einer Reinheit von 99 % (GC) erhalten wird.

Beispiel 5:

4-Cyclohexyl-2-methyl-1-inden

In einem 500 ml-Vierhalskolben werden 10 g (60,7 mmol) 4-Chlor-2-methyl-1-inden in 30 ml Diethylether unter Argon vorgelegt. Es werden 0,65 g (1,2 mmol, 2 mol %) 1,3-Bis-(dipheylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C werden 91 ml (91 mmol/l M in Diethylether) Cyclohexylmagnesiumbromid so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt (ca. 20 min). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die grüne Suspension bis zum vollständigen Umsatz refluxiert (12 h). Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zu 125 g Eis gegeben und mit 20 ml konz. HCl angesäuert. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 12,7 g (60,0 mmol, 99 %) und mit einer Reinheit von 99 % (GC) erhalten wird.

Beispiel 6:

4-Cyclohexylmethyl-2-methyl-1-inden

In einem 250 ml-Vierhalskolben werden 5 g (30 mmol) 4-Chlor-2-methyl-1-inden in 15 ml Diethylether unter Argon vorgelegt. Es werden 0,33 g (0,6 mmol, 2 mol %) 1,3-Bis-(diphenylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C werden 45 ml (45 mmol/l M in Diethylether) Cyclohexylmethylmagnesiumbromid so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt (ca. 20 min). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die grüne Suspension bis zum vollständigen Umsatz refluxiert (12 h). Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zu 60 g Eis gegeben und mit 10 ml konz. HCl angesäuert. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 6,7 g (29,7 mmol, 99 %) und mit einer Reinheit von 99 % (GC) erhalten wird.

Beispiel 7:

4-Benzyl-2-methyl-1-inden

In einem 250 ml-Vierhalskolben werden 5 g (30 mmol) 4-Chlor-2-methyl-1-inden in 15 ml Diethylether unter Argon vorgelegt. Es werden 0,33 g (0,6 mmol, 2 mol %) 1,3-Bis-(diphenylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C werden 45 ml (45 mmol/l M in Diethylether) Benzylmagnesiumchlorid so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt (ca. 20 min). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die grüne Suspension refluxiert (48 h). Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zu 60 g Eis gegeben und mit 10 ml konz. HCl angesäuert. Nach der Phasentrennung wird die

organische Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das so erhaltene gelbe Öl wird im Kühlschrank über Nacht gelagert, wobei das Produkt auskristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle werden durch Filtration und Waschen mit wenig kaltem Methanol isoliert, wobei das Produkt in Form von weißen Kristallen in einer Ausbeute von 1,44 g (6,5 mmol, 22 %) und mit einer Reinheit von 99 % (GC) erhalten wird.

Beispiel 8:

4-Cyclohexyl-2-ethyl-1-inden

10

In einem 500 ml-Vierhalskolben werden 10 g (56 mmol) 4-Chlor-2-ethyl-1-inden in 30 ml Diethylether unter Argon vorgelegt. Es werden 0,61 g (1,1 mmol, 2 mol %) 1,3 Bis-(di-phenylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C werden 77 ml (77 mmol/1 M in Diethylether) Cyclohexylmagnesiumbromid so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt (ca. 20 min). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die grüne Suspension bis zum vollständigen Umsatz refluxiert (12 h). Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zu 125 g Eis gegeben und mit 20 ml konz. HCl angesäuert. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 12,1 g (53 mmol, 96 %) und mit einer Reinheit von 99 % (GC) erhalten wird.

Beispiel 9:

4-Cyclohexyl-2-isopropyl-1-inden

25

In einem 500 ml-Vierhalskolben werden 10 g (52 mmol) 2-Chlor-2-isopropyl-1-inden in 30 ml Diethylether unter Argon vorgelegt. Es werden 0,56 g (1 mmol, 2 mol %) 1,3-Bis-(diphenylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C werden 77 ml (77 mmol/1 M in Diethylether) Cyclohexylmagnesiumbromid so zugetropft, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt (ca. 20 min). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die grüne Suspension bis zum vollständigen Umsatz refluxiert (12 h). Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zu 125 g Eis gegeben und mit 20 ml konz. HCl angesäuert. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 11,3 g (47 mmol, 90 %) und mit einer Reinheit von 96 % (GC) erhalten wird.

Beispiel 10:

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-cyclohexylindenyl)-zirkoniumdichlorid

In einem 100 ml-Vierhalskolben werden 3,0 g (14,1 mmol) 4-Cyclohexyl-2-methyl-1-inden in 20 ml
5 Toluol/3 ml THF vorgelegt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur mit 6,0 ml (15,1 mmol) n-BuLi
(2,5 M in Toluol) versetzt und anschließend 1 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 40°C wer-
den schnell 0,85 ml (7,1 mmol) Dimethyldichlorsilan zugegeben. Anschließend wird noch 3 h bei
60°C gerührt. Zu der grauen Suspension werden bei Raumtemperatur 5,6 ml (14,1 mmol) n-BuLi
(2,5 M in Toluol) zugegeben und es wird 1 h bei 80°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raum-
10 temperatur werden 1,8 g (7,7 mmol) Zirkontetrachlorid Portionsweise zugegeben und es wird 2 h
bei 45°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der orange Rückstand wird mit 3 g
Celite und 40 ml Toluol versetzt, 30 min bei 50°C gerührt und dann wird zur Entfernung des Lithi-
umchlorids über eine G3-Fritte abfiltriert. Es wird mit 30 ml heißem Toluol nachgewaschen und
das Filtrat wird im Vakuum auf 10 ml eingengt. Bei Raumtemperatur fällt ein Pulver aus, das
15 durch Filtration entfernt wird. Das Filtrat wird 12 h im Kühlschrank gelagert und die orangen Kri-
stalle werden durch Filtration über eine G3-Fritte und Waschen mit 5 ml kaltem Toluol isoliert.
Ausbeute: 0,7 g (15 %), rac/meso = 5,6:1.

Beispiel 11:

20 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-cyclohexylmethylinindenyl)-zirkoniumdichlorid

In einem 100 ml-Vierhalskolben werden 4,0 g (17,7 mmol) 4-Cyclohexylmethyl-2-methyl-1-inden
in 40 ml Toluol/4 ml THF vorgelegt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur mit 7,6 ml (18,9 mmol)
n-BuLi (2,5 M in Toluol) versetzt und anschließend 1 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 40°C
25 werden schnell 1,06 ml (8,8 mmol) Dimethyldichlorsilan zugegeben. Anschließend wird noch 3 h
bei 60°C gerührt. Zu der braunen Suspension werden bei Raumtemperatur 7,0 ml (17,7 mmol) n-
BuLi (2,5 M in Toluol) zugegeben und es wird 1 h bei 80°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf
Raumtemperatur werden 2,26 g (9,7 mmol) Zirkontetrachlorid Portionsweise zugegeben und es
wird 2 h bei 45°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der orange Rückstand
30 wird mit 3 g Celite® und 40 ml Toluol versetzt, 30 min bei 50°C gerührt und dann wird zur Entfer-
nung des Lithiumchlorids über eine G3-Fritte abfiltriert. Es wird mit 30 ml heißem Toluol nachge-
waschen und das Filtrat wird im Vakuum auf 10 ml eingengt. Durch fraktionierte Kristallisation
aus einem Heptan-Toluol-Gemisch wird das Produkt in Form eines Pulvers in einer Ausbeute von
1,6 g (2,6 mmol, 30 %, rac/meso = 1,1:1) erhalten.

35

Beispiel 12:

(4-Cyclohexyl-2-methyl-1H-inden-1-yl)-dimethylchlorsilan

16,1 g (76 mmol) 4-Cyclohexyl-2-methyl-1-inden werden in 160 ml Toluol und 5 ml DME vorge-
40 legt. Zu dieser Lösung werden 28,4 ml (76 mmol) einer Butyllithium-Lösung getropft, nach been-

deter Zugabe wird 1 h bei 80°C gerührt. Die Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40°C vorgekühlten Lösung von 27,7 ml (229 mmol) Dimethyldichlorsilan in 260 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über eine G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 23,1 g (76 mmol, 100 %) als hochviskoses Öl erhalten.

Beispiel 13:

Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-cyclohexylindenyl)-(2-isopropyl-4-cyclohexylindenyl)-zirkoniumdichlorid

Zu einer Lösung von 2 g (8,3 mmol) 4-Cyclohexyl-2-isopropyl-1-inden in 20 ml Toluol/2 ml THF werden bei Raumtemperatur 3,3 ml (8,3 mmol) n-Butyllithium (2,5 M in Toluol) zugegeben. Die Lösung wird 1 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2,53 g (8,3 mmol) (4-Cyclohexyl-2-methyl-1H-inden-1-yl)-dimethylchlorsilan zugegeben und es wird 3 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 6,6 ml (16,6 mmol) n-Butyllithium (2,5 M in Toluol) zugegeben und es wird 1 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 1,93 g (8,3 mmol) Zirkontetrachlorid zugegeben. Es wird noch 2 h bei 45°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der orange Rückstand wird mit 6 g Celite® und 80 ml Toluol versetzt, 30 min bei 50°C gerührt und dann wird zur Entfernung des Lithiumchlorids über eine G3-Fritte abfiltriert. Es wird mit 75 ml heißem Toluol nachgewaschen und das Filtrat wird im Vakuum auf 10 ml eingeeengt. Durch fraktionierte Kristallisation aus einem Heptan-Toluol-Gemisch wird das Produkt in Form eines orangen Pulvers in einer Ausbeute von 1,3 g (1,9 mmol, 23 %, rac/meso = 4:1) erhalten.

Beispiel 14:

Dimethylsilandinyll-(2-methyl-4-cyclohexylmethylindenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-t-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Zu einer Lösung von 2 g (8,8 mmol) 4-Cyclohexylmethyl-2-isopropyl-1-inden in 20 ml Toluol/2 ml THF werden bei Raumtemperatur 3,5 ml (8,8 mmol) n-Butyllithium (2,5 M in Toluol) zugegeben. Die Lösung wird 1 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 3,38 g (8,8 mmol) 2-Isopropyl-4-(4'-t-butylphenyl)-indenyl-dimethylchlorsilan zugegeben und es wird 3 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 7,0 ml (17,7 mmol) n-Butyllithium (2,5 M in Toluol) zugegeben. Es wird noch 2 h bei 45°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der orange Rückstand wird mit 6 g Celite® und 80 ml Toluol versetzt, 30 min bei 50°C gerührt und dann wird zur Entfernung des Lithiumchlorids über eine G3-Fritte abfiltriert. Es wird mit dreimal 75 ml heißem Toluol nachgewaschen und das Filtrat wird im Vakuum auf 14 ml eingeeengt. Durch fraktionierte Kristallisation aus einem Heptan-Toluol-

Gemisch wird das Produkt in Form eines orangen Pulvers in einer Ausbeute von 1,6 g (2,2 mmol, 25 %, rac/meso = 3:1) erhalten:

5

10

15

20

25

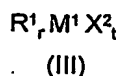
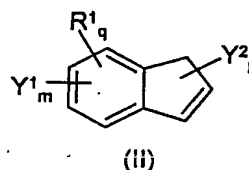
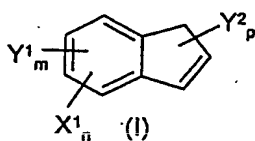
30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Indenen der Formel (II) aus Indenen der Formel (I) durch Umsetzung mit Verbindungen gemäß Formel (III),



worin

X^1 gleich Chlor ist;

Y^1 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie C_1 - C_{25} -Alkyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_2 - C_{25} -Alkynyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkynyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_4 - C_{24} -Heteroaryl, C_5 - C_{24} -Alkylheteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_6 - C_{24} -Aryloxy, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl, oder ein Fluoratom oder eine heteroatomhaltige Gruppe, z.B. eine bor-, silicium-, stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei mehrere Y^1 auch zusammen ein cyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, das seinerseits substituiert sein kann und Heteroatome enthalten kann;

Y^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie C_1 - C_{25} -Alkyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_2 - C_{25} -Alkynyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkynyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_4 - C_{24} -Heteroaryl, C_5 - C_{24} -Alkylheteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_6 - C_{24} -Aryloxy, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl, oder eine heteroatomhaltige Gruppe wie eine bor-, silicium-, stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei mehrere Y^2 auch zusammen ein cyclisches aliphatisches oder aromatisches

Ringsystem bilden können, das seinerseits substituiert sein kann und Heteroatome enthalten kann;

5 R^1 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend eine lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, wie C_1 - C_{25} -Alkyl, die ihrerseits auch unterschiedlich substituiert sein kann, oder eine Gruppe, die über eine aliphatische Gruppe mit dem Indenylgerüst verbunden ist, wie C_3 - C_{15} -Alkenylalkyl, C_3 - C_{15} -Alkynylalkyl, C_5 - C_{24} -Heteroarylalkyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_2 - C_{30} -Alkyloxyalkyl, C_7 - C_{30} -Aryloxyalkyl, C_8 - C_{30} -Alkylarylalkyl, oder eine andere heteroatomhaltige Gruppe, die über eine aliphatische Gruppe mit dem Indenylgerüst verbunden ist, wie eine bor-, silicium-, stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

15 M^1 ist ein Element der 1., 2., 12., 13. und 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente;

20 X^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, ein Mesylat, Tosylat oder Triflat;

25 m ist eine ganze Zahl von 0 bis 3;

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 4;

p ist eine ganze Zahl von 0 bis 4;

30 q ist eine ganze Zahl von 1 bis 4;

r ist 1, 2 oder 3; und

t ist 0, 1 oder 2, wobei $r + t$ der Oxidationszahl von M^1 entspricht;

35 wobei die Indene der Formel (I) in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators mit entsprechenden aliphatischen Organometallverbindungen der Formel (III) umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

35 M^1 Li, Mg, B oder Zn ist, und

X^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Alkoxygruppe oder Aryloxygruppe.

40 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Übergangsmetallkatalysator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Nickel(II)-acetylacetonat, [1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan]-nickel(II)-chlorid, [1,3-

Ringsystem bilden können, das seinerseits substituiert sein kann und Heteroatome enthalten kann;

5 R^1 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend eine lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, wie C_1 - C_{25} -Alkyl, die ihrerseits auch unterschiedlich substituiert sein kann, oder eine Gruppe, die über eine aliphatische Gruppe mit dem Indenylgerüst verbunden ist, wie C_3 - C_{15} -Alkenylalkyl, C_3 - C_{15} -Alkynylalkyl, C_5 - C_{24} -Heteroarylalkyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_2 - C_{30} -Alkyloxyalkyl, C_7 - C_{30} -Aryloxyalkyl, C_8 - C_{30} -Alkylarylalkyl, oder eine andere heteroatomhaltige Gruppe, die über eine aliphatische Gruppe mit dem Indenylgerüst verbunden ist, wie eine bor-, silicium-, stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

15 M^1 ist ein Element der 1., 2., 12., 13. und 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente;

20 X^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, ein Mesylat, Tosylat oder Triflat;

m ist eine ganze Zahl von 0 bis 3;

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 4;

p ist eine ganze Zahl von 0 bis 4;

25 q ist eine ganze Zahl von 1 bis 4;

r ist 1, 2 oder 3; und

t ist 0, 1 oder 2, wobei $r + t$ der Oxidationszahl von M^1 entspricht;

30 wobei die Indene der Formel (I) in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators mit entsprechenden aliphatischen Organometallverbindungen der Formel (III) umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

35 M^1 Li, Mg, B oder Zn ist, und

X^2 gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Alkoxygruppe oder Aryloxygruppe.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Übergangsmetallkatalysator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Nickel(II)-acetylacetonat, [1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan]-nickel(II)-chlorid, [1,3-

40

Bis(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid, [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]-nickel(II)-chlorid, Bis-(tributylphosphin)-nickel(II)-bromid, Bis-(tributylphosphin)-nickel(II)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-nickel(II)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-dicarbonylnickel(0), [1,2-Bis(dimethylphosphino)-ethan]-nickel(II)-chlorid, Bis-(triethylphosphin)-nickel(II)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0), [1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan]-palladium(II)-chlorid und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]-nickel(II)-chlorid-Methylenchlorid-Komplex verwendet.

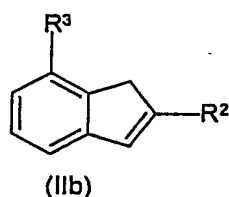
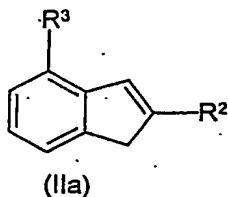
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass als Übergangsmetallkatalysator [1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Übergangsmetallkatalysator in einer Menge von 0,01 bis 5 Mol% bezogen auf eingesetztes Chlorinden der Formel (I) zugesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Chlorindene gemäß Formel (I) vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend:

4-Chlor-1-inden; 5-Chlor-1-inden; 6-Chlor-1-inden; 7-Chlor-1-inden; 2-Methyl-4-chlor-1-inden; 2,7-Dimethyl-4-chlor-1-inden; 2,4-Dimethyl-7-chlor-1-inden; 2-Methyl-5-chlor-1-inden; 2-Methyl-6-chlor-1-inden; 2-Methyl-7-chlor-1-inden; 2-Ethyl-4-chlor-1-inden; 2-Ethyl-5-chlor-1-inden; 2-Ethyl-6-chlor-1-inden; 2-Ethyl-7-chlor-1-inden; 2-Propyl-4-chlor-1-inden; 2-Propyl-5-chlor-1-inden; 2-Propyl-6-chlor-1-inden; 2-Propyl-7-chlor-1-inden, 2-i-Propyl-4-chlor-1-inden; 2-i-Propyl-5-chlor-1-inden; 2-i-Propyl-6-chlor-1-inden; 2-i-Propyl-7-chlor-1-inden; 2-Butyl-4-chlor-1-inden; 2-Butyl-5-chlor-1-inden; 2-Butyl-6-chlor-1-inden; 2-Butyl-7-chlor-1-inden; 2-s-Butyl-4-chlor-1-inden; 2-s-Butyl-5-chlor-1-inden; 2-s-Butyl-6-chlor-1-inden; 2-s-Butyl-7-chlor-1-inden; 2-t-Butyl-4-chlor-1-inden; 2-t-Butyl-5-chlor-1-inden; 2-t-Butyl-6-chlor-inden; 2-t-Butyl-7-chlor-inden.

7. Inden der Formel (IIa) oder (IIb),



wobei

R^2 gleich C_1-C_{10} -Alkyl ist und
 R^3 eine C_5-C_{15} mono- oder polycyclische Alkylgruppe oder eine CH_2R^4 -Gruppe ist,
 wobei
 R^4 eine C_6-C_{14} -Aryl-, eine C_7-C_{15} -Alkylaryl- oder eine C_5-C_{15} mono-oder polycyclischen Alkylgruppe ist.

5

8. Verwendung der nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6 erhältlichen Indene der Formel (II) oder der Indene der Formel (IIa) oder (IIb) gemäß Anspruch 9 als Zwischenprodukte bei der Synthese von Wirkstoffen oder zur Synthese von Metallocen-Komplexen.

10

9. Ansa-Bisindenylmetallocen hergestellt aus mindestens einem Inden der Formel (IIa) oder (IIb) gemäß Anspruch 7, wobei die beiden Indenylliganden des Metallocenes in 2-Position unterschiedlich substituiert sind.

15

10. Verwendung von wenigstens einem ansa-Bisindenylmetallocen, hergestellt aus wenigstens einem Inden der allgemeinen Formel (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, oder einem ansa-Bisindenylmetallocen gemäß Anspruch 9 zur Polymerisation von Olefinen.

20

25

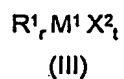
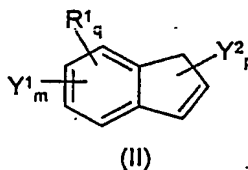
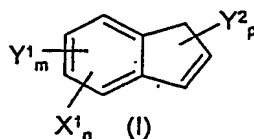
30

35

40

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein einfaches und hinsichtlich der Ausbeute verbessertes Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten Indenen der Formel (II) aus Indenen der Formel (I) durch Umsetzung mit Verbindungen gemäß Formel (III), die entsprechend hergestellten alkylsubstituierten Indene sowie die Verwendung dieser zur Herstellung von Metallocenen für hochaktive Polymerisationskatalysatoren.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.